

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 10 NOV 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 60 091.0

Anmeldetag:

19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:**Dünne Filme oxidischer Materialien mit hoher
Dielektrizitätskonstante**IPC:**

H 01 L 21/316

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 30. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Weihmayr

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Beschichtung eine feinteilige Suspension kristalliner Oxidteilchen auf ein Substrat aufbringt, das Suspensionsmittel verdampft und die Beschichtung auf dem Substrat sintert.
2. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxidteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 9,9 nm einsetzt.
3. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxidteilchen BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x} \text{TiO}_3$ mit $x = 0,01$ bis $0,99$, $\text{Pb} (\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ mit $x = 0,01$ bis $0,99$, $\text{Bi}_{4-x} \text{La}_x \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ mit $x = 0$ bis 4 oder $\text{Sr Bi}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_9$ einsetzt.
4. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Suspensionsmittel Alkohole oder Glykolether einsetzt.

25

30

35

40



Dünne Filme oxidischer Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats durch Beschichten einer feinteiligen, stabilen Suspension kristalliner Oxidteilchen auf das ggf. zu
10 temperierte Substrat, Verdampfen des Suspensionsmittels und Sintern bei erhöhter Temperatur.

Oxidische Materialien hoher Dielektrizitätskonstante wie Bariumtitanat, Strontiumtitanat, Mischtitanate aus Barium
15 und Strontium, Bleizirkontitanate oder Strontiumwismuttantalat werden als Dielektrika bzw. Ferroelektrika für Speicherchips in der Mikroelektronik eingesetzt.

Diese Materialien wirken auf einem Substrat als Dielektrikum,
20 wenn diese als Film in Schichtdicken von ca. 100 nm in kristalliner Form aufgebracht sind. Zur Erzeugung eines Films muss eine Temperaturbehandlung bei 300 bis 1000°C erfolgen.

Aus Appl. Phys. A 69, 55-61 (1999) ist bekannt, daß derartige
25 Filme für das ferroelektrische Material $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ nach Mischen und Calcinieren von SrCO_3 mit Bi_2O_3 und Ta_2O_5 und anschließende Sinterung verpreßter Pellets mittels Laserbestrahlung (Sputtern) auf einem Substrat erhalten werden können. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß sich beim Sputtervorgang die Stöchiometrie
30 des Materials ändern kann und daß damit die Dielektrizitätskonstante oder die permanente Polarisierbarkeit negativ beeinflusst werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde,
35 den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Beschichtung eines Substrats gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man durch Beschichten eine feinteilige
40 Suspension kristalliner Oxidteilchen auf ein Substrat aufbringt, das Suspensionsmittel verdampft und die Beschichtung auf dem Substrat sintert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

- Die Oxid-Suspensionen können durch geeigneten Vorrichtung wie
- 5 Sprühdüsen auf ein Substrat versprüht werden, das man gegebenenfalls so hoch temperiert, dass das Suspensionsmittel verdampft. Die Verdampfung kann auch in einem separaten Schritt durch anschließende Erwärmung erfolgen. Ein homogener Sprühkegel kann erreicht werden, indem man die Sprühdüse(n) an einen
 - 10 Ultraschallschwinger ankoppelt oder bei der Dosierung eine Ultraschallschwingung überlagert oder die Suspension auf eine geeignet geformten Ultraschallschwinger dosiert. Das Versprühen der ggf. mäßig temperierten (Temperatur von Raumtemperatur bis unterhalb des Siedepunkts des Suspensionsmittels) Suspension
 - 15 kann in einer Zweistoffdüse durch ein Hilfsgas (wie beispielsweise Stickstoff oder Argon) erreicht werden und/oder indem man den Sprühvorgang beispielsweise durch überlagerte Ultraschallschwingungen unterstützt.
 - 20 Das Beschichten kann durch Aufsprühen oder durch einen Spin-On-Prozess, bei welchem eine bestimmte Menge fließfähiger Suspension an einer beliebigen Stelle, beispielsweise in Zentrum, eines rotierenden Substrats dosiert wird und die Suspension sich aufgrund der Fliehkraft über das Substrat gleichmäßig verteilt.
 - 25 Nach erfolgter Abscheidung der Oxid-Suspension auf dem Substrat kann das System auf die dem Oxid adäquate Kristallisations-temperatur erhitzt und durch Zusammensintern der Nano-Teilchen der erwünschte zusammenhängende Film erzeugt werden.
 - 30 Die Sintertemperaturen für Nanoteilchen liegen in der Regel deutlich unterhalb der Sintertemperatur für Teilchen im Mikrometermaßstab. So liegt beispielsweise für BaTiO_3 -Teilchen die Sintertemperatur bei Nanoteilchen (Korngrößen von 2 bis 5 nm)
 - 35 bei ca. 750°C im Gegensatz zu Mikrometerteilchen (Korngrößen von 2 bis 5 μm) bei ca. 1350°C.

Eine Änderung der Stöchiometrie der aufgetragenen Oxide wie bei anderen Verfahren erfolgt nicht. Damit werden Filme mit über-

- 40 legen dielektrischen bzw. ferroelektrischen Eigenschaften erhalten.

Bei den Suspensionen feinteiliger, kristalliner Oxidteilchen werden in der Regel Wasser oder organische Suspensionsmittel

- 45 eingesetzt, die die Oxidteilchen mit einer mittleren Teilchengrößen von 0,5 bis 9,9 nm, vorzugsweise von 0,6 bis 9 nm, besonders bevorzugt von 1 bis 8 nm enthalten. Die Oxidteilchen

3

sind beispielsweise BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x} \text{TiO}_3$ mit $x = 0,01$ bis $0,99$, $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x}) \text{O}_3$ mit $x = 0,01$ bis $0,99$, $\text{Bi}_{4-x} \text{La}_x \text{Ti}_3 \text{O}_{12}$ mit $x = 0$ bis 4 oder $\text{Sr Bi}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_9$.

- 5 Als Substrate eignen sich in der Regel Wafer aus Reinstsilizium, die bereits strukturiert sind, wobei die Strukturierung nach dem bekannten "Damascene"-Verfahren erfolgt. Die eigentlichen Substratschichten sind elektrisch leitende Schichten, die im Rahmen des Damascene-Prozesses erzeugt werden.
- 10 Als organische Suspensionsmittel eignen sich in der Regel polare organische Suspensionsmittel, besonders aliphatische Alkohole, Etheralkohole oder deren Gemische mit einem Siedepunkt unterhalb von ca. 300°C unter Normaldruck. Diese können wasserfrei oder
- 15 bevorzugt in handelsüblicher wäßriger Form eingesetzt werden.
- Als Alkohole eignen sich C_1 - bis C_8 -Alkanole, bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sec.-Butanol oder tert.-Butanol,
- 20 besonders bevorzugt C_1 - bis C_3 -Alkanol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Iso-Propanol, insbesondere Methanol oder Ethanol.
- Als Etheralkohole eignen sich alle bekannten Glykolether wie
- 25 beispielsweise Ethylenglykol-mono-methylether, Ethylenglykol-mono-ethylether, Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-
- 30 mino-methylether, Diethylenglykol-mono-ethylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether, Diethylenglykol-tert.-butylether, bevorzugt Ethylenglykol-mono-ethyl-
- 35 ether, Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-ethylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-
- 40 propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether, besonders bevorzugt Ethylenglykol-mono-n-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-n-butylether, Ethylenglykol-mono-iso-butyl-
- 45 ether, Ethylenglykol-mono-sec.-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-n-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-n-butylether,

4

Diethylenglykol-mono-iso-butylether, Diethylenglykol-mono-sec.-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether, insbesondere Ethylenglykol-mono-iso-propylether, Ethylenglykol-mono-iso-butylether, Ethylenglykol-tert.-butylether, Diethylenglykol-mono-iso-propylether, Diethylenglykol-mono-iso-butylether und Diethylenglykol-tert.-butylether.

Der Feststoffgehalt der Suspensionen kann in weiten Grenzen variiert werden, beträgt in der Regel 1 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, und kann in der Synthese der Suspensionen oder nachträglich durch Verdünnen oder Aufkonzentrieren eingestellt werden.

Die nanokristallinen Oxid-Suspensionen können wie folgt hergestellt werden:

Man kann Titanalkoholate in einem Alkanol, einem Glykolether oder deren Gemischen vorlegen und bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 120°C, besonders bevorzugt 70 bis 110°C, insbesondere bei Rückflusstemperatur und einem Druck von 0,1 bis 3 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar, besonders bevorzugt bei Atmosphärendruck (Normaldruck) mit Barium- oder Strontiumhydroxid-hydrat umsetzen.

Die Konzentration der alkoholischen Titanalkoholat-Lösung kann in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt liegt die Konzentration bei 50 bis 800 g/Liter, besonders bevorzugt bei 100 bis 600 g/Liter, ganz besonders bevorzugt bei 200 bis 400 g/Liter.

Als Barium- oder Strontiumhydroxidhydrate eignen sich die bekannten Hydroxid-hydrate, z.B. Barium- oder Strontiumhydroxid-octahydrat.

Als Titanalkoholate eignen sich beispielsweise Titan-tetramethanolat, Titan-tetraethanolat, Titan-tetra-n-propanolat, Titan-tetra-iso-propanolat, Titan-tetra-n-butanolat, Titan-tetra-iso-butanolat, Titan-tetra-sec.-butanolat, Titan-tetra-tert.-butanolat, Titan-tetra-n-pentanolat und Titan-tetra-iso-pentanolat, bevorzugt Titan-tetraethanolat, Titan-tetra-n-propanolat, Titan-butanolat, Titan-tetra-sec.-butanolat und Titan-tetra-tert.-butanolat, besonders bevorzugt Titan-tetra-n-propanolat, Titan-tetra-iso-propanolat, Titan-tetra-n-butanolat und Titan-tetra-iso-butanolat oder deren Gemische.

5

Zur Herstellung von $\text{Ba}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ oder $\text{Sr}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -Oxide werden anstelle des reinen Titanalkoxids die Mischungen mit Zirkonalkoxiden eingesetzt und die bereits beschriebenen Bedingungen verwendet.

5

Als Zirkonalkoxide werden die kommerziell zugänglichen Alkoxide, bevorzugt Zirkontetraisobutylat und/oder Zirkontetra-n-butylat eingesetzt.

- 10 Zur Herstellung der $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -Oxide setzt man in der Regel als Bleikomponente Bleiacetattri-hydrat oder in Mischung das basische Bleiacetat $[\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ ein. Durch das Mischungsverhältnis von Bleiacetattri-hydrat und basischem Bleiacetat kann der Anteil des Reaktionswassers vorgegeben werden, wobei die
- 15 Acetat-Reste als Essigsäure abgespalten werden und diese mit dem im Suspensionsmittel als Komponente vorhandenen Alkohol unter Esterbildung weiteres Wasser liefert. Die Zugabe von geringen Mengen zusätzlicher Essigsäure zur Bildung von Reaktionswasser kann gegebenenfalls vorteilhaft sein.

20

Zur Herstellung von $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ setzt man in der Regel als Alkoxid das kommerziell erhältliche Tantalpentaethoxid $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ein, als Sr-Komponente vorzugsweise $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gegebenenfalls in Mischung mit wasserfreiem $\text{Sr}(\text{OH})_2$, und als Wismutkomponente

- 25 $\text{Bi}(\text{OCOCH}_3)_3$ oder Wismuthydroxid $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

Zur Herstellung von $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ setzt man in der Regel wasser-freies Lithiumhydroxid als Li-Komponente sowie Titanalkoholate wie vorgehend aufgeführt als Titankomponente ein.

30

Es kann vorteilhaft sein, das Eintragen der Feststoffe durch kräftiges Rühren zu unterstützen.

Eine vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, dass in die

- 35 Oxid-Suspensionen kein zusätzliches Wasser außer dem Wasser aus den Komponenten und dem Suspensionsmittel in die Umsetzung eingetragen wird.

Gegebenenfalls können Dotierelemente wie Mg, Ca, Zn, Zr, V, Nb,

40 Ta, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Ce, oder deren Gemische, bevorzugt Mg, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Pb oder deren Gemische, beispielsweise in Form ihrer Hydroxide, Oxide, Carbonate, Carboxylate oder Nitrate eingebracht werden.

45

6

Die erfindungsgemäß hergestellten Mischoxide haben in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner als 10 nm, bevorzugt, 5 bis 9,9 nm, besonders bevorzugt 0,6 bis 9 nm, insbesondere 1 bis 8 nm.

5

Mit dem erfindungsgemäße Verfahren kann man zu dielektrischen Schichten für DRAMs (Dynamic Random Access Memories), beispielsweise Titanate, BaTiO_3 , SrTiO_3 sowie $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0,01$ bis $0,99$) bzw. ferroelektrischen Schichten für FeRAMs, beispiels-

10 weise $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ mit $x = 0,01$ bis $0,99$ oder $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ bzw. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ mit $x = 0$ bis 4 , beispielsweise $\text{Bi}_{3,15}\text{La}_{0,85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ mit $x = 0,85$, gelangen, die ohne Änderung der Stöchiometrie zu überlegenen dielektrischen bzw. ferroelektrischen Eigenschaften führen.

15

Beispiele

Beispiel 1

20 Herstellung einer nanoteiligen Ba-Titanat-Suspension

Zu 844 g Butylglykol wurden nacheinander 335,6 g Titanatetra-
butylat und 79,6 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{ H}_2\text{O}$ mit 128,4 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ schnell
zugegeben und 48 h bei 120°C gerührt. Man erhielt eine Ba-Tita-
25 nat-Suspensionen hochkristalline Teilchen mit einer mittleren
Teilchengröße von 4 bis 6 nm.

Beispiel 2

30 Herstellung einer nanoteiligen $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Suspension von $< 10 \text{ nm}$

Zu 110 g Butylglykol wurden nacheinander 40,6 g Tantal-ethylat,
4,6 g $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (Sr-Gehalt: 70,4 Gew.-%), 3,35 g $\text{Sr}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ und
26 g $\text{Bi}(\text{OH})_3$ zugegeben, 48 h unter Rückfluss (104°C) gerührt.

35 Man erhielt eine kristalline $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Suspension mit einer
mittleren Teilchengröße von 5 nm.

Beispiel 3

40 Herstellung einer nanoteiligen $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Suspension von $< 10 \text{ nm}$

Zu 110 g Butylglykol wurden nacheinander 40,6 g Tantal-ethylat,
1,55 g $\text{Sr}(\text{OH})_2$ (Sr-Gehalt: 70,4 Gew.-%), 10 g $\text{Sr}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ und
26 g $\text{Bi}(\text{OH})_3$ zugegeben, 48 h unter Rückfluss (104°C) gerührt.

45 Man erhielt eine kristalline $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Suspension mit einer
mittleren Teilchengröße von 8 nm.

Beispiel 4

Herstellung einer nanoteiligen $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ -Suspension

- 5 Zu 211 g Butylglykol wurden nacheinander 49,6 g $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 31,5 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ und 75,8 g $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ zugegeben und 24 h bei 80°C und 24 h bei 120°C gerührt. Man erhielt eine kristalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ -Suspension mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 3 nm.

10

Beispiel 5

Herstellung einer nanoteiligen $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ -Suspension

- 15 Zu 211 g Butylglykol wurden nacheinander 49,6 g $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, 31,5 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 24 g Essigsäure (100%-ig) und 75,8 g $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ zugegeben und 24 h bei 80°C und 24 h bei 120°C gerührt. Man erhielt eine kristalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ -Suspension mit einer mittleren Teilchengröße von 3 bis 4 nm.

20

Beispiel 6

Herstellung einer nanoteiligen $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ -Suspension

- 25 Zu 211 g Butylglykol wurden nacheinander 48,5 g $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 31,5 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ und 75,8 g $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$ zugegeben und 72 h bei 120°C gerührt. Man erhielt eine kristalline $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ -Suspension mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 3 nm.

30

Beispiel 7

Herstellung einer nanoteiligen $\text{Bi}_{3,15}\text{La}_{0,85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Suspension

- 35 Zu 110 g Butylglykol wurden nacheinander 33,5 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 27,3 g $\text{Bi}(\text{OH})_3$, 5,4 g $\text{La}(\text{OH})_3$ und 8 g 100 %ige Essigsäure zugegeben und 48 h bei 120°C gerührt. Man erhielt eine kristalline $\text{Bi}_{3,15}\text{La}_{0,85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Suspension mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 4 nm.

40

Dünne Filme oxidischer Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante

5 Zusammenfassung

Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, indem man durch Beschichtung eine feinteilige Suspension kristalliner Oxidteilchen auf ein Substrat aufbringt, das Suspensionsmittel
10 verdampft und die Beschichtung auf dem Substrat sintert.

15

20

25

30

35

40

45